



TITLE:

ポリビニルアルコールの分子構造
と分子物性に関する研究(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

柴谷, 享一郎

CITATION:

柴谷, 享一郎. ポリビニルアルコールの分子構造と分子物性に関する研究. 京都大学, 1971, 工学博士

ISSUE DATE:

1971-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213596>

RIGHT:

氏 名	柴 谷 享 一 郎 しば たに きょう いち ろう
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 423 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ポリビニルアルコールの分子構造と分子物性に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 中 島 章 夫 教 授 西 島 安 則 教 授 稲 垣 博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はビニロンの原料であるポリビニルアルコール (PVA) について、材料の物性に支配的な影響を与えると考えられる分子鎖の性質と分子構造の関連を明らかにしようとしたもので、2 編 10 章より成りたっている。

第 1 編は PVA のホルマール化反応ならびにホルマール化物の構造が PVA の立体構造に依存するという予備的知見に基づき、ホルマール化反応を通じて PVA の立体構造を検討しようとしたものである。第 1 章ではまず立体構造が確立されている低分子模型化合物ジオール、トリオールについてホルマール化反応が調べられ、また一つの分子から cis-ホルマールと trans-ホルマールのいずれもが形成されるヘテロタクチックヘプタン-2, 4, 6 トリオールのホルマール化反応生成物の構造解析が行われ、その結果、cis-ホルマール形成は trans-ホルマール形成に比して、速度論的にも平衡論的にも優位であることが定量的に明らかにされた。

第 2 章および第 3 章は NMR スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルによるホルマール環の立体構造に関する検討である。著者はホルマール化物の NMR スペクトルがホルマール環の構造により著しく異なり、ホルマール環中のジオキシメチレン水素のスペクトルが trans-ホルマール環の場合は 5.30τ に 1 本線として観測されるに対し、cis-ホルマール環では 5.12 , 5.18 , 5.42 , および 5.49τ に 4 本線として観測されることを見出した。一方、赤外線吸収スペクトルでは 800cm^{-1} ならびに 785cm^{-1} の吸収がそれぞれ cis-ホルマールならびに trans-ホルマールに帰属することを明らかにし、赤外線吸収強度比 D_{785}/D_{800} と、NMR スペクトルより定量された trans-ホルマール、cis-ホルマールの分率との間に直線関係が存在することを確めた。

第 4 章はタクチシティの定量された PVA について、アイソタクチックおよびシンジオタクチック 1, 3-ジオール部分のホルマール化反応性および反応条件と生成するホルマール環の構造との関係を、主として高分解能 NMR 法で検討したもので、得られた結果は低分子模型化合物に関する結果と完全に一致し、P

VAのホルマール化反応の立体化学について 明確な結論が得られた。平衡ホルマール化反応で低いホルマール化度では生成するホルマールのほとんどすべてがcis-ホルマールであることなどが指摘された。

第5章はホルマール環の立体構造とホルマール化PVAの物性の関係を耐熱性、耐光性の面から検討したもので、trans-ホルマールがcis-ホルマールに比して著しく劣化を受けやすいこと、したがってホルマール化ビニロンの安定性がホルマール化度に著しく依存することが見出された。

第2編はPVAおよびその部分置換物について、分子構造と水に対する挙動および水系溶液の性質との関連を論じたものである。まず、第6章はPVAのタクチシティならびに1,2-グリコール結合量の変化がPVAの対水的挙動にどのように影響するか、また酢酸ビニルの重合温度によるPVAの性質の変化が、どのような分子構造の変化に基づくものであるかを検討したもので、十分熱処理した試料の溶解寸前の高温水中での膨潤性ならびに、未熱処理試料の室温水中的での膨潤性が測定され、酢酸ビニルから得られるようなアタクチックPVAの場合、前者の膨潤性にはシンジオタクチシティ、後者の膨潤性には1,2-グリコール結合量のわずかな変化が決定的影響をもつことが明らかにされた。また、第7章ではPVA水溶液のゲル化は、臨界長以上の長さを有するシンジオタクチック・シークエンスが結節点を形成するとして理解されることが示され、ゲル結節点の生成機構およびその構造、ゲル化温度とゲルの融解温度の関係なども明らかにされた。

第8章以下はPVAの立体構造、PVA鎖中に導入された置換基が高分子の溶解状態に与える効果を検討したものである。第8章は立体構造を異にするPVA皮膜の水系における熱弾性の測定より、非摂動末端間距離の温度依存性を調べたもので、この温度依存性は鎖がアイソタクチック構造に富むPVAほど負で絶対値が大きく、このことはアイソタクチック水酸基の分子内水素結合の形成によって説明できることが明らかにされた。PVAの水酸基を一部置換した変性PVAでは置換基の影響と共にPVAの分子内水素結合の切断に基づく効果が伴われるわけで、第9章では部分ウレタン化PVA、第10章ではエチレン共重合変性PVAの水溶液の性質が検討された。いずれの変性PVAでも水溶液は純PVAの場合と同様室温附近では稀釈熱は発熱的である。しかし、エチレン共重合変性PVA水溶液では高温臨界共溶温度と低温臨界共溶温度の存在が見出され、これら二つの臨界温度と置換度の関係が定められた。これらの実験結果より、PVAの水に対する挙動は、PVAの分子内および分子間水素結合、水分子自身の水素結合構造、ならびに高分子と水との相互作用の三者のかね合いによるもので、対水挙動が温度と共に著しく変化するのは主として上記三種の水素結合の存在比が変化するためと説明される。

論文審査の結果の要旨

ポリビニルアルコール(PVA)は繊維、皮膜、糊材、接着剤、乳化剤などの原料として有用な高分子であるが、分子鎖の立体規則性、1,2-グリコール結合など異種結合の存在、置換基の導入など分子構造における微細な因子によって材料としての物性が著しく変化することが知られており、それが実用面でも大きい問題となっている。

本研究はPVAの分子構造と実用上重要な基礎的物性との間の関連を明らかにする目的で行われたもので、得られた注目すべき成果は次のとおりである。

1) PVAのホルマール化において生成するホルマール環の構造がPVAの立体構造に依存することを低分子模型化合物を用いて検討し、NMRスペクトルおよび赤外線吸収スペクトルからホルマール環の立体構造を定量的に知る方法を確立した。

2) PVAのアイソタクチックおよびシンジオタクチック1,3-ジオール部分のホルマール化反応性、ならびに反応条件とポリビニルホルマール中のホルマール環の構造の関係を主として高分解能NMR法を用いて明らかにした。

3) ポリビニルホルマールの耐熱、耐光性とホルマール環の構造の関連を検討し、cis-ホルマールがtrans-ホルマールにくらべ著しく堅牢であることを見出した。

4) アタクチックPVA皮膜の常温での耐水性はPVAの結晶化度により支配的に影響され、結晶化度を低下させる1,2-グリコール結合などの異種結合の存在が決定的な影響を与えること、一方、結晶が融解を開始する高温の水に対する耐水性は水中で強固な分子間junctionを作りうるシンジオタクチック連鎖の存在により影響されることが明らかにされた。

5) 立体構造を異にするPVAの分子鎖の非摂動の広がり温度依存性を熱弾性測定より熱力学的に評価し、分子鎖の水素結合の様式と関連し、PVAの立体構造と分子鎖の形態、溶解状態の関係を明らかにした。

6) 部分ウレタン化PVA水溶液の熱力学および流体力学的性質をはじめて明らかにし、溶液の発熱的挙動を水素結合の観点から究明した。

7) エチレン共重合変性PVAの水溶液について、高温臨界共溶温度と低温臨界共溶温度の両者が存在するという極めて注目すべき事実を見出し、この結果に対して熱力学的考察を行なった。

これを要するに、本論文はPVAの分子構造と分子物性との関連性についてこれまで未解決であった問題について構造化学、熱力学、流体力学的解明を与えたもので、学術上ならびに工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。